






Surfactants mixtures

Patent number: EP0764695
Publication date: 1997-03-26
Inventor: LESSZINSKY FRITZ (DE); WANKEN KLAUS-WILFRIED (DE); NYSSSEN PETER ROGER (DE); RIEGELS MARTIN DR (DE)
Applicant: BAYER AG (DE)
Classification:
- **International:** **B01F17/00; C09B67/46; B01F17/00; C09B67/00;**
(IPC1-7): C09B67/00; B01F17/00
- **European:** B01F17/00M; B01F17/00Z2; C09B67/00P10B
Application number: EP19960114440 19960910
Priority number(s): DE19951035246 19950922

Also published as:

 JP9136027 (A)
 DE19535246 (A1)
 EP0764695 (B1)

Cited documents:

 EP0058384
 EP0497172

Report a data error here

Abstract of EP0764695

The surfactant mixt. comprising (w.r.t total weight of the components) (A1) 0-95 (0 - 85) % alkoxylation prods. of styrene-phenol condensates of formula (I): in which R<1> = H or 1-4 C alkyl, R<2> = H or Me, R<3> = H, 1-4 C alkyl, 1-4 C alkoxy, 1-4 C alkoxy carbonyl, phenyl or a condensed benzene ring, m = 1-3 and n = 6-100, or mixts. of prods. (I) with different values of m and n, and R<4> = H, a mixt. of H and Me or a mixt. of H and phenyl, provided that if H and Me are both present in the various groups -(CH₂-CH(R<4>)-O-), R<4> = Me in 0-60 % of the total value of n and R<4> = H in 100-40 % of the total value of n and if H and phenyl are both present in the various gps. -(CH₂-CH(R<4>)-O-), R<4> = phenyl in 0-40 % of the total value of n and R<4> = H in 100-60 % of the total value of n; (A2) 5-100 (15-100) % esters of the alkoxylation prods. (I) of formula (II): in which R<1>', R<2>', R<3>', R<4>', m' and n' have the same meanings as R<1>, R<2>, R<3>, R<4>, m and n but may be the same or different to these, X = -SO₃-, SO₂- or PO₃- and kat = a cation chosen from Li⁺, Na⁺, K⁺, NH₄⁺, HO-CH₂CH₂-NH₃⁺, (HOCH₂CH₂)₂N⁺H₂, or (HOCH₂CH₂)₃N⁺H, whereby if X = PO₃-, two cations kat are present; (B) 0-30 % nonionic surfactants, (C) 0-40 % extenders and (D) 0-80 % water.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) EP 0 764 695 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
26.03.1997 Patentblatt 1997/13

(51) Int. Cl.⁶: C09B 67/00, B01F 17/00

(21) Anmeldenummer: 96114440.9

(22) Anmeldetag: 10.09.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB LI

(30) Priorität: 22.09.1995 DE 19535246

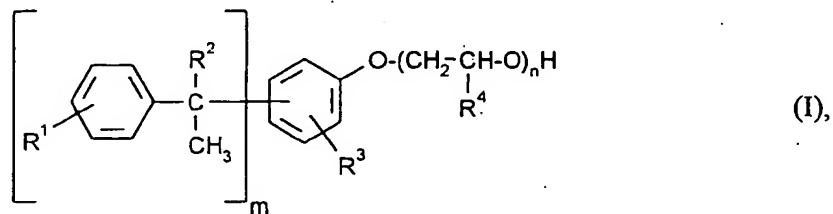
(71) Anmelder: BAYER AG
51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:

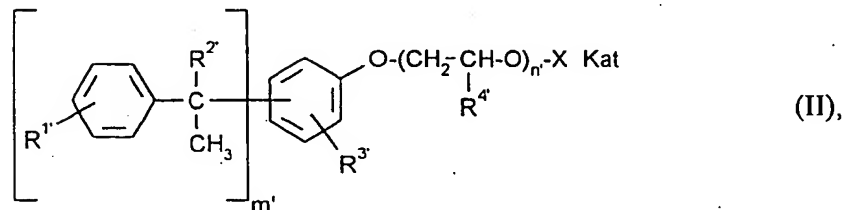
- Lesszinsky, Fritz
51465 Bergisch Gladbach (DE)
- Wanken, Klaus-Wilfried
51373 Leverkusen (DE)
- Nyssen, Peter Roger
41542 Dormagen (DE)
- Riegels, Martin, Dr.
42799 Leichlingen (DE)

(54) Tensidgemische

(57) Neue Tensidgemische, die als Dispergiermittel zur Formierung nicht wasserlöslicher Farbstoffe und Pigmente und als Färbemittel für Färbungen bzw. Weißtönen von Polyesterfasern bzw. Fasermischungen mit Wolle, Baumwolle, Polyacryl oder Polyamid mit nicht wasserlöslichen Farbstoffen verwendbar sind, enthalten als wesentliche Bestandteile Alkoxylierungsprodukte von Styrol-Phenol-Kondensaten und daraus hervorgegangene Ester der Formeln

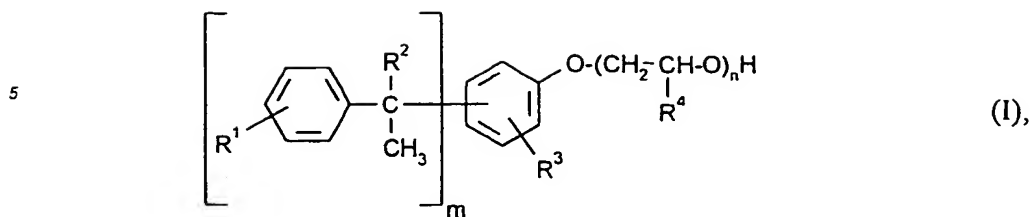


und



deren Substituenten und Indices die in der Beschreibung gegebene Bedeutung haben.

EP 0 764 695 A1



in der

R^1 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl bedeutet,

R^2 für Wasserstoff oder CH_3 steht,

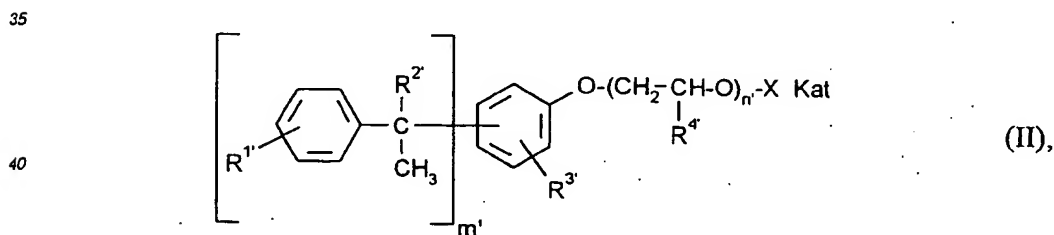
R^3 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl, Phenyl oder einen ankondensierten Benzolkern bedeutet,

m eine Zahl von 1 bis 3 bedeutet,

n eine Zahl von 6 bis 100 bedeutet, wobei die obige Formel auch Gemische mit verschiedenen Werten für m und n umfaßt,

R^4 für Wasserstoff, ein Gemisch aus Wasserstoff und CH_3 oder ein Gemisch aus Wasserstoff und Phenyl steht, wobei im Falle der Mitwesenheit von CH_3 in den verschiedenen $-(\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{R}^4) - \text{O})$ -Gruppen in 0 bis 60 % des Gesamtwertes von n R^4 für CH_3 und in 100 bis 40 % des Gesamtwertes von n R^4 für Wasserstoff steht und wobei im Falle der Mitwesenheit von Phenyl in den verschiedenen $-(\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{R}^4) - \text{O})$ -Gruppen in 0 bis 40 % des Gesamtwertes von n R^4 für Phenyl und in 100 bis 60 % des Gesamtwertes von n R^4 für Wasserstoff steht,

A2) Estern der Alkoxylierungsprodukte (I) der Formel



in der

$\text{R}^{1'}$, $\text{R}^{2'}$, $\text{R}^{3'}$, $\text{R}^{4'}$, m' und n' den Bedeutungsumfang von R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , m bzw. n , jedoch unabhängig hiervon, annehmen,

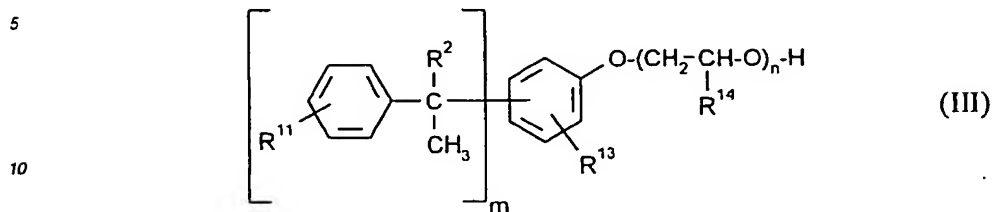
X die Gruppe $-\text{SO}_3^\ominus$, $-\text{SO}_2^\ominus$ oder $-\text{PO}_3^{\ominus\ominus}$ bedeutet und

Kat ein Kation aus der Gruppe von Li^\oplus , Na^\oplus , K^\oplus , NH_4^\oplus , $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_3^\oplus$, $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^\oplus$ oder $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{NH}^\oplus$ ist, wobei im Falle von $\text{X} = -\text{PO}_3^{\ominus\ominus}$ zwei Kat vorliegen,

B) nichtionischen Tensiden,

C) Stellmitteln und

In bevorzugter Weise betrifft die Erfindung Tensidgemische, die als Bestandteil A1) Alkoxylierungsprodukte der Formel



15 enthalten, in der

R^{11} Wasserstoff oder CH_3 ,

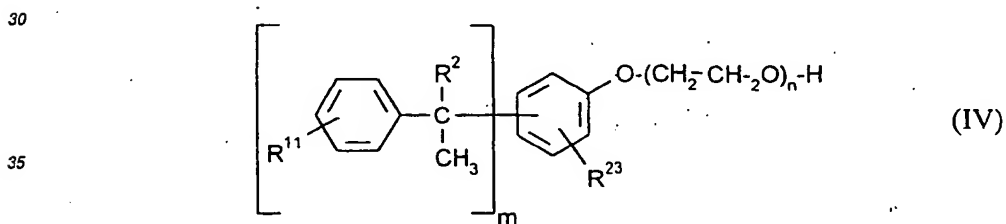
R^{13} Wasserstoff, CH_3 , OCH_3 oder COOCH_3 und

20 R^{14} Wasserstoff oder Methyl bedeuten, wobei für R^{14} bei Mitanzwesenheit von CH_3 das gleiche Proviso wie für R^4 gilt, und

R^2 , m und n den Bedeutungsumfang, der oben angegeben ist, haben.

25

Von diesen Alkoxylierungsprodukten der Formel (III) sind in diesem bevorzugten Fall auch die Ester A2) abgeleitet. In besonders bevorzugter Weise werden Alkoxylierungsprodukte A1) und davon abgeleitete Ester A2) eingesetzt, die der Formel



40 entsprechen, in denen

R^{23} für Wasserstoff oder CH_3 steht und

R^{11} , R^2 und n den Bedeutungsumfang in Formel (III) haben.

45

In ganz besonders bevorzugter Weise werden Alkoxylierungsprodukte als Bestandteil A1) und davon abgeleitete Ester A2) eingesetzt, die der Formel

50

55

schnittliche Molekulargewichte zwischen 1000 und 100 000 auf, haben einen Gehalt an aktivem Ligninsulfonat von mindestens 80 % und einen möglichst niedrigen Gehalt an mehrwertigen Kationen; der Sulfonierungsgrad kann in weiten Grenzen variieren.

Für den Fall der Verwendung der erfindungsgemäßen Tensidgemische zur Formierung nicht wasserlöslicher Farbstoffe bzw. Weißtöner seien als solche Farbstoffe Dispersionsfarbstoffe und anorganische oder organische Pigmente genannt. Dispersionsfarbstoffe sind beispielsweise solche aus der Azo-, Disazo-, Anthrachinon-, Cumarin-, Isoindolin-, Chinolin- und Methin-Reihe.

Geeignete organische Pigmente sind beispielsweise solche der Azo-, Disazo-, Polyazo-, Anthrachinon-, Thioindigo-Reihe, ferner andere polycyclische Pigmente, beispielsweise aus der Phthalocyanin-, Chinacridon-, Dioxazin-, Naphthalintetracarbonsäure-, Perylen-tetracarbonsäure- oder Isoindolin-Reihe sowie Metallkomplex-Pigmente oder verlackte Farbstoffe, wie Ca-, Mg-, Al-Lacke von sulfonsäure- und/oder carboxysäuregruppenhaltigen Farbstoffen, als auch Ruße, die als Pigment zu verstehen sind und von denen eine große Zahl beispielsweise aus Color-Index, 2. Auflage, bekannt sind. Insbesondere zu nennen sind saure bis alkalische Ruße aus der Gruppe Furnace-Ruße oder Gas-Ruße. Weitere anorganische Pigmente sind beispielsweise Zinksulfide, Ultramarin, Titandioxide, Eisenoxide, Nickel- oder Chromantimontitandioxide, Kobaltblau und Chromoxide.

Unter dem Begriff "Formieren" wird die Überführung des aus seinem Herstellungsverfahren gewonnenen Farbstoffes (Dispersionsfarbstoff, Pigment, Weißtöner) in eine für seine färberische Anwendung handhabbare Form verstanden. Zu dieser färberischen Anwendung sollen die genannten Farbstoffe in möglichst feiner Verteilung (Dispersion) vorliegen. Die Überführung der Farbstoffe in diese möglichst feine Verteilung erfolgt durch Mahlung in geeigneten Mühlen, beispielsweise in Kugel-, Perl- oder Sandmühlen. Hierzu wird in grundsätzlich bekannter Weise der Farbstoff oder ein Farbstoffgemisch zusammen mit einem oder mehreren Dispergiermitteln in einem flüssigen Medium, vorzugsweise in Wasser, aufgeschlämmt und diese Aufschlämmung der Einwirkung von Scherkräften in einer Mahlung ausgesetzt, wobei die ursprünglich vorhandenen Farbstoffteilchen mechanisch soweit zerkleinert werden, daß eine für Färbereizwecke optimale spezifische Oberfläche erreicht wird und die Sedimentation des Farbstoffs in der Farbflotte möglichst gering ist. Die Teilchengrößen der Farbstoffe liegen hierbei im allgemeinen zwischen 0,01 und 5 µm, vorzugsweise in der Nähe von etwa 0,05 bis 1 µm. Zu den so erhaltenen Farbstoffdispersionen können weitere Hilfsmittel gegeben werden, beispielsweise Fungizide und Antrocknungsverhinderer, wie Glycerin.

Es kann jedoch wünschenswert sein, solche Farbstoff-Formierungen in trockener Form, beispielsweise zu Versand- oder Lagerzwecken, anzufertigen. Zur Herstellung solcher Farbstoff-Formierungen in fester Form wird den oben beschriebenen flüssigen Farbstoff-Formierungen Flüssigkeit, vornehmlich Wasser, entzogen, beispielsweise durch Vakuumtrocknung, Gefriertrocknung, durch Trocknung auf Walzentrocknern, vorzugsweise aber durch Sprühtrocknung. Zur störungsfreien Trocknung kann den flüssigen Formierungen vor der Trocknung ein Entschäumer zugesetzt werden; zur störungsfreien Handhabung der bei der Trocknung entstehenden Pulver bzw. Granulate (Gefahr der Staubbildung durch Abrieb) kann vor oder nach der Trocknung vorteilhaft ein Entstaubungsmittel zugesetzt werden.

Die mit den erfindungsgemäßen Tensidmischungen herstellbaren Farbstoff-Formierungen eignen sich beispielsweise zum Färben und Bedrucken bzw. Weißtönen von hydrophoben synthetischen Fasern, beispielsweise von Textilien aus aromatischen Polyestern, Celluloseestern oder aromatischen Polyamiden, gegebenenfalls im Gemisch mit Wolle oder Baumwolle. Hierfür kann beispielsweise eine Mischung aus 10 bis 50 Teilen eines Dispersionsfarbstoffes, Pigments oder Weißtöners (oder eines Gemisches mehrerer von ihnen) mit 10 bis 50 Teilen des erfindungsgemäßen Tensidgemisches und 0,1 bis 1,5 Teilen eines Netzmittels in einer Perlmühle gemahlen werden (Teile = Gewichtsteile). Die Färbung eines Fasergutes der oben beschriebenen Art erfolgt sodann in bekannter Weise, vorzugsweise aus wäßriger Suspension und gegebenenfalls in Gegenwart von Carriern, bei 80 bis etwa 110°C nach dem Ausziehverfahren oder bei 110 bis 140°C nach dem Hochtemperatur-Verfahren im Färbeautoklav. Man erhält auf diese Weise Färbungen mit sehr guten anwendungstechnischen Eigenschaften und hoher Egalität.

Die erfindungsgemäßen Tensidmischungen und die damit herstellbaren Farbstoff- bzw. Weißtöner-Formierungen zeichnen sich durch folgende Vorteile aus:

- Die hergestellten Farbstoff-(Weißtöner-)Formierungen ergeben stabilere Dispersionen als solche mit herkömmlichen Dispergiermitteln; dies zeigt sich durch ein Nicht-Agglomerieren des Farbstoffes über lange Zeit hinweg.
- Die mit erfindungsgemäßen Tensidmischungen hergestellten Farbstoff-(Weißtöner-)Formierungen zeigen eine verbesserte thermische Stabilität, verglichen mit den herkömmlich hergestellten Formierungen; dies zeigt sich durch eine große Hitzebeständigkeit beispielsweise beim Sprühtrocknen der Farbstoff-(Weißtöner-)Formierungen und beim Hochtemperaturfärben im Färbeautoklav. Herkömmliche Farbstoff-(Weißtöner-)Formierungen ohne diese Hitzebeständigkeit führen beim Hochtemperaturfärben zum Ausfallen der Farbstoffe bzw. Weißtöner aus der Färbeflotte; diese ausgefallenen Farbstoffe bzw. Weißtöner lassen sich nur noch unvollständig für den Färbvorgang (das Weißtönen) nutzen und ziehen im allgemeinen unegal auf die Faser des Färbegutes auf.
- Die gute Dispergierfähigkeit der erfindungsgemäßen Tensidgemische resultiert in der Notwendigkeit einer geringe-

Tabelle 1: Hilfsmittelgemische 1-8

		Hilfsmittel 1		Hilfsmittel 2		Hilfsmittel 3		Hilfsmittel 4	
		[%]		[%]		[%]		[%]	
A1	R1 R2 R3 m n R ⁴	CH ₃ H H 2,7 16 H	24	H H H 2,7 16 H	24	CH ₃ H H 2,7 27 H	24	H H H 2,7 27 H	24
A2	R1' R2' R3' m' n' R4' X Kat	CH ₃ H H 2,7 16 H SO ₃ ⁻ NH ₄ ⁺	20	H H H 2,7 16 H SO ₃ ⁻ NH ₄ ⁺	20	CH ₃ H H 2,7 27 H SO ₃ ⁻ NH ₄ ⁺	20	H H H 2,7 27 H SO ₃ ⁻ NH ₄ ⁺	30
B		Ölsäure + 6 EO	10		12		12		12
C		Butyl- diglykol	20	Propylen- glykol 1-Meth- oxy-2- propanol	20 10	Propylen glykol 1-Meth- oxy-2- propanol	20 10	Propylen glykol 1-Meth- oxy-2- propanol	20 10
D		Wasser	26		14		14		14

		Hilfsmittel 5		Hilfsmittel 6		Hilfsmittel 7		Hilfsmittel 8	
		[%]		[%]		[%]		[%]	
A1	R1 R2 R3 m n R ⁴	CH ₃ H H 2,8 27 H	40	H H H 2,8 27 H	30	H H H 2,8 50 H	40	CH ₃ H H 2,8 50 H	30
A2	R1' R2' R3' m' n' R4' X Kat	CH ₃ H H 2,8 27 H SO ₃ ⁻ NH ₄ ⁺	30	H H H 2,8 27 H SO ₃ ⁻ NH ₄ ⁺	40	H H H 2,8 50 H SO ₃ ⁻ NH ₄ ⁺	30	CH ₃ H H 2,8 50 H SO ₃ ⁻ NH ₄ ⁺	40
B		Ölsäure + 6 EO	0		0		0		0
C		Butyldi- glykol	20	Butyldi- glykol	20	Butyldi- glykol	20	Butyldi- glykol	20
D		Wasser	10		10		10		10

Beispiel 2

Bei der Herstellung flüssiger Farbstoffpräparationen wurde wie folgt vorgegangen:

Färbezeit bei T_{Max} 30 min

Resultat: Einwandfreie Flächenegalität, konstanter Differenzdruck (Innen-Außen) und Pumpenleistung

5 **Beispiel 6** (Stückfärbung)

Material: 100 % PES-Filament

Maschine: HT-Jigger, Flottenverhältnis 1:6, Warenlaufgeschwindigkeit 80 m/min

10

Rezept: übliche Dispersionsfarbstoff-Flotte mit 2 % Gemisch nach Beispiel 1, pH 4 bis 5

Färbeverfahren: Bei 60°C Zugabe der Chemikalien, Hilfsmittel und Farbstoff-Flotte. In 15 min aufheizen auf 130°C, 5 Passagen à 80 m/min

15

Resultat: Einwandfreie Egalität, kein Kanten- und Endenablauf. Kein Absetzen der Farbstoffe im Maschinen-Innenraum mit der Gefahr von Fleckenbildung auf der Ware.

C. Weißtönerbeispiel

20

Beispiel 7

Material: 100 % PES

25

Maschine: Zirkulationsapparat, Flottenverhältnis 1:5

Rezept: übliche nichtionogene Weißtöner-Flotte mit 2 % Gemisch nach Beispiel 1, jedoch mit Weißtöner an Stelle des Farbstoffs, pH 4 bis 5

30

Verfahren: Bei 50°C Zugabe der Chemikalien, Hilfsmittel und Weißtöner-Flotte, 5 min Verweilzeit, aufheizen auf 105°C mit 3°C/min und von 105 bis 130°C mit 1°C/min, 45 min bei 130°C

Resultat: Einwandfreie Egalität, kein Kanten- und Endenablauf. Kein Absetzen der Weißtöner im Maschinen-Innenraum mit der Gefahr von Fleckenbildung auf der Ware

35

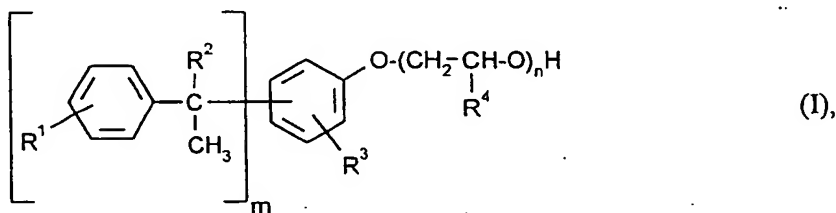
Patentansprüche

1. Tensidgemische, bestehend aus

40

A1) Alkoxylierungsprodukten von Styrol-Phenol-Kondensaten der Formel

45



50

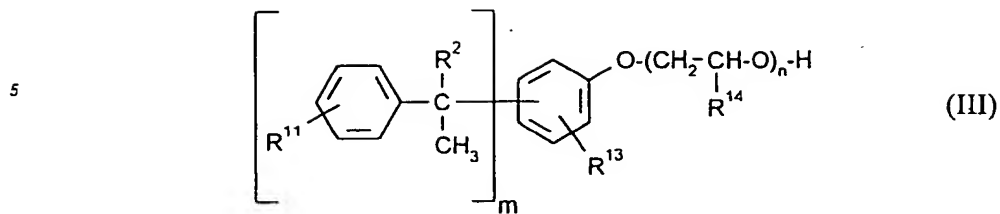
in der

R^1 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl bedeutet,

55

R^2 für Wasserstoff oder CH_3 steht,

R^3 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl, Phenyl oder einen ankondensierten Benzolkern bedeutet,



und davon abgeleitete Ester A2), in denen

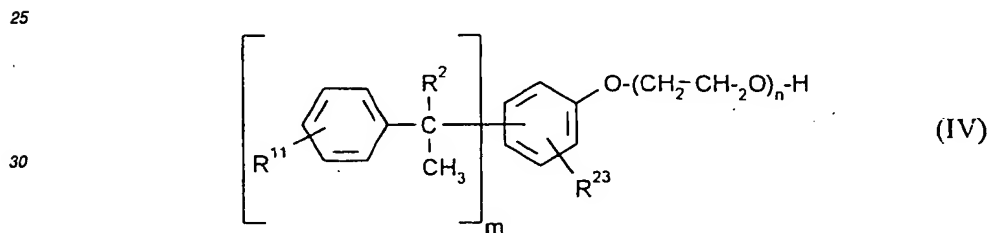
15 R^{11} Wasserstoff oder CH_3 ,

R^{13} Wasserstoff, CH_3 , OCH_3 oder COOCH_3 und

R^{14} Wasserstoff oder Methyl bedeuten, wobei für R^{14} bei Mitanzwesenheit von CH_3 das gleiche Proviso wie für R^4 in Anspruch 1 gilt, und

20 R^2 , m und n den Bedeutungsumfang, der in Anspruch 1 angegeben ist, haben.

5. Tensidgemische nach Anspruch 4, enthaltend als Bestandteil A1) Alkoxylierungsprodukte der Formel

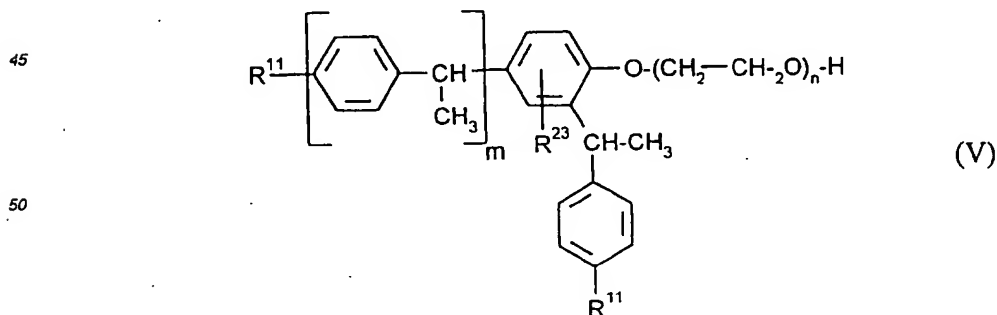


35 und davon abgeleitete Ester A2), in denen

R^{23} für Wasserstoff oder CH_3 steht und

R^{11} , R^2 und n den Bedeutungsumfang wie in Anspruch 4 haben.

40 6. Tensidgemische nach Anspruch 5, enthaltend als Bestandteil A1) Alkoxylierungsprodukte der Formel



und davon abgeleitete Ester A2), in denen

R^{11} , R^{23} und n den Bedeutungsumfang wie in Anspruch 5 haben.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 11 4440

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	EP-A-0 058 384 (HOECHST) * Ansprüche 1--10 *		C09B67/00 B01F17/00
A	EP-A-0 497 172 (HOECHST) * Ansprüche 1-4 *		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C09B B01F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchierort DEN HAAG		Abschließdatum der Recherche 20. November 1996	Prüfer Fouquier, J-P
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer andern Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 150 01.92 (P04C03)

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**